Über die Variabilität der magnetischen Ionenmomente einiger Elemente der Eisenreihe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität in Marburg

vorgelegt von

Hermann Fahlenbrach

aus Radevormwald/Rhld.

Marburg 1932

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Als Dissertation angenommen am 4. November 1931

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Grüneisen

Tag der mündlichen Prüfung: 4. November 1931

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik"
5. Folge, Band 13, Heft 3. 1932

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 15

Einleitung

1. Die experimentelle Bestimmung der magnetischen Ionenmomente gründet sich auf die klassische Langevinsche Theorie oder auf ihre Fortführung durch P. Weiss. Curiesches und Weisssches Gesetz [$\chi \cdot T = C$ und $\chi \cdot (T - \Theta) = C$; χ spez. Suszeptibilität, T absolute Temperatur, Θ und C Konstanten] sind die Ergebnisse dieser Theorie. Das Moment M wird aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, aus der Konstanten C, erschlossen

$$M = \sqrt{3\,R \cdot C \cdot m} \tag{1}$$

(R = absolute Gaskonstante, m = Molekulargewicht). Bei Anwendung der Weisschen Theorie zur Berechnung der magnetischen Momente ist ein gewisser Zweifel nicht zu unterdrücken. Die Einführung eines „molekularen Feldes" für die magnetische Wechselwirkung der Atome läßt keine anschauliche Deutung der negativen Θ-Werte zu, die in vielen Fällen experimentell gefunden wurden. Gerade in der vorliegenden Arbeit konnte Θ bis zu $-200^0\,K$ ermittelt werden.

2. Die moderne theoretische Errechnung des Moments fußt auf den spektroskopischen Daten des Ions (den Quantenzahlen). Zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist es notwendig, die Richtungsquantelung zu berücksichtigen, die den Langevinschen Ansatz (1) (kontinuierliche Richtungsverteilung) modifiziert. Es ist jedoch üblich geworden, die Messungen nach (1) auszuwerten und dafür die theoretischen Momentwerte auf die „scheinbaren Momente" von (1) umzurechnen.

3. Bei der experimentellen Bestimmung der magnetischen Momente der Elemente der Eisenreihe in Lösungen machte man früher[1]) eine Annahme, die sich als unzulässig heraus-

1) B. Cabrera, J. Guzmann u. E. Moles, An. Soc. Esp. Fis. Quim. **12**. S. 121. 1914; B. Cabrera, Journ. Chim. Phys. Genf **16**. S. 461. 1918 (eine eingehende Zusammenfassung der Ionenmomente); E. D. Bruins, Akad. Amsterdam **18**. S. 246. 1915; L. Brant, Phys. Rev. **17**. S. 678.

gestellt hat. Die Suszeptibilität wurde nur bei einer Temperatur gemessen und, ohne die Temperaturabhängigkeit experimentell festzulegen, zur Errechnung des Moments das Curiesche Gesetz verwandt. Die Unhaltbarkeit dieses Verfahrens konnte bereits von Chatillon[1]) für das Co^{++}-Ion und von Cabrera und Dupérier[2]) für Mn^{++}-Ionen gezeigt werden. Bei Bestimmung des Temperaturverlaufs der Suszeptibilität ergaben sich von 0 verschiedene Θ-Werte.

4. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, allgemein die Frage klären zu helfen, wie weit die magnetischen Momente der Ionen Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{+++} eindeutig aus Lösungen bestimmbar sind. Ausgangspunkte der Arbeit waren Versuche von Blumenthal und Vogt[3]) im hiesigen Institut, die für Co^{++} die Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Lösungsmittel und den Zusammenhang zwischen Farbe und Paramagnetismus untersuchten. Ihre Versuche sind jedoch nur bei einer Temperatur gemacht und daher unvollständig.

Experimentelle Untersuchungen

Die magnetische Meßanordnung

5. *Die Steighöhenapparatur*[4]): Sie ist der Piccardschen[5]) ähnlich. Kapillare Störungen wurden nach Ollivier[6]) dadurch eliminiert, daß die Beobachtungen immer an der gleichen Rohrstelle erfolgten. Die Kapillaritätskonstante ist vom Magnetfeld unabhängig.[7]) Die Messung der Steighöhe und die Ablesung des Meniskus wurde wie neuerdings bei Piccard und Johner[8]) an den äußeren vertikalen Schenkel des U-Rohrs verlegt.[9]) Diese Maßnahme war für Messungen bei verschiedenen Temperaturen

---

1921; B. Cabrera u. E. Moles, An. Fis. Quim. **10**. S. 318. 1912; **11**. S. 398. 1913; Arch. Gen. **35**. S. 425, **36**. S. 502. 1913; B. Cabrera, Jimeno u. M. Marquina, An. Fis. Quim. **14**. S. 357. 1916; A. Trümpler, Diss. Zürich, 1917; A. Quartaroli, Gaz. Chim. Ital. **46**. S. 371. 1916; Pierre Weiss u. G. Foex, Le Magnetisme, S. 181 ff.

1) A. Chatillon, Ann. Chim. Phys. **9**. S. 187 ff. 1928; C. R. **176**. S. 1608. 1923; **181**. S. 778. 1925; **182**. S. 765. 1926; Journ. de Phys. Bull. Soc. Franc. Phys. VIIID. S. 94. 1927.

2) B. Cabrera u. A. Dupérier, Journal de Phys. **6**. S. 122 ff. 1925.

3) E. Vogt, Verhandl. d. D. Physik. Ges. 1928, S. 42.

4) G. Quincke, Sitzg.-Ber. d. Akad. d. Wiss. III, 1884.

5) A. Piccard, Diss. Zürich, 1913.

6) H. Ollivier, Journal de Phys. **6**. S. 757. 1907.

7) H. Auer, Ztschr. f. Phys. **66**. S. 224. 1930.

8) B. Cabrera, A. Piccard u. W. Johner, C. R. **191**. S. 589 bis 591. 1930; W. Johner, Helv. Phys. Acta **4**. S. 238. 1931.

9) Diesen Vorschlag verdanken wir Hrn. Professor W. Gerlach-München.

sehr vorteilhaft. Die lichte Weite der vertikalen Rohre betrug 5 mm.

Die Ablesung der Steighöhe geschieht mit Mikroskop *F* und Mikrometerschraube *Mi*, die mit dem U-System fest verbunden sind (vgl. Fig. 1). Der Schenkel im Magnetfeld bleibt fest. Das äußere vertikale Glasrohr ist zusammen mit dem Mikroskop durch die Mikrometerschraube in senkrechter Richtung zu verschieben, weil die vertikalen Glasschenkel durch federnde Glasröhrchen miteinander verbunden sind. Durch den Hahn *A*

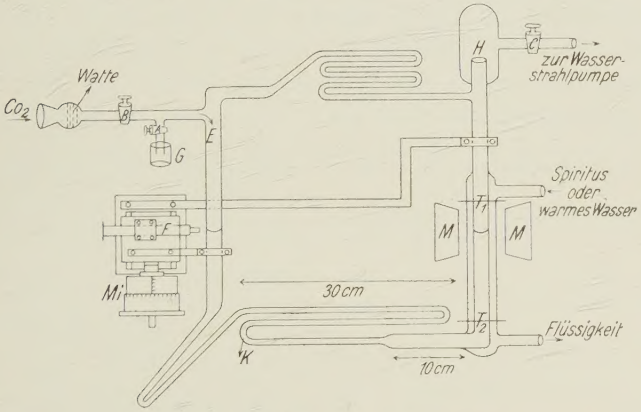

Fig. 1. Die Steighöhenapparatur

wird aus dem Gefäß *G* die zu untersuchende Flüssigkeit in geeigneter Menge durch die Wasserstrahlpumpe angesaugt, und zwar so schwach, daß alle Flüssigkeit in Richtung des Pfeils bei *E* fließt und nichts in die oberen Federn gelangt. Der Hahn *A* wird dann geschlossen und durch *B* CO_2 angesaugt. Dieses nimmt dann statt der paramagnetischen Luft den Raum oberhalb der Flüssigkeit ein. Der Zweck wird später erläutert. Ein Watterohr verhindert das Eindringen von Staub. Durch Verstellen der Mikrometerschraube ($^1/_{1000}$ mm Einteilung) wird der Meniskus mit dem Mikroskopfadenkreuz zur Deckung gebracht. Bei erregtem Feld bringt eine Einstellung der Mikrometerschraube erneut Fadenkreuz und Meniskus zur Deckung, und die Ablesung an der Schraube gibt unmittelbar die gesuchte Steighöhe, da der Meniskus sich wieder an der gleichen Rohrstelle befindet. Dann wird das Feld ausgeschaltet und durch die Schraube das System wieder in die alte Stellung gebracht und so fort. So wurden jedesmal 13 Ablesungen vorgenommen und durch doppelte Mittelwertbildung die Steighöhe gefunden. Bei *H* befindet sich eine Überlaufvorrichtung, die den Meniskus sich erneuern läßt. Bekanntlich erhält man die spez. Suszeptibilität aus der Formel

$$\chi = \frac{2\,g\,h}{\mathfrak{H}^2} \tag{2}$$

(h = Steighöhe, $\mathfrak{H}$ = magnetische Feldstärke).

Reinigung: Vor jeder Meßreihe wurde das System sorgfältig durchspült mit heißer Chromschwefelsäure, dest. Wasser, reiner H_2SO_4, dest. Wasser, NH_3 und nochmals dest. Wasser. Daraufhin wurde mit reinstem

Aceton getrocknet. Störungen der Messungen durch schlechte Benetzung kamen denn auch höchst selten vor.

Thermostat: Das vertikale Steigrohr im Magnetfeld ist ganz mit einem Glasmantel umgeben, durch den kalter Spiritus bis zu -65° C oder warmes Wasser bis zu $+60^\circ$ C hindurchströmt. Den nötigen Druck lieferte eine Luthersche Zentrifugalpumpe oder die Wasserleitung. Durch eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit und den nötigen Wärmeschutz (Watte) ist in dem ganzen Steigrohr genügende Temperaturkonstanz zu erreichen. Eine Kontrolle gewährten zwei gleiche Manganin–Konstantanthermoelemente T_1 und T_2, eins etwas oberhalb des Meniskus (T_1), das andere ganz im unteren Teil des Steigrohrs (T_2). Die Mitte zwischen den beiden Orten der Thermoelemente liegt ungefähr bei dem Maximum von $\mathfrak{H} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$, dem Maximum der Kraftwirkung (vgl. Fig. 2). Als Temperatur gilt das Mittel von T_1 und T_2, die auf $^1/_{10}$ Grad genau waren und um höchstens ein Grad sich unterschieden. Es ist also mit einer Genauigkeit der Temperaturmessung von wenigen Zehntel Grad zu rechnen.

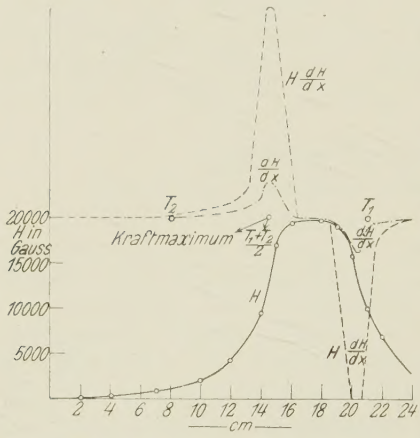

Fig. 2. Topographie des Magnetfeldes (Feldmessung mit der Bi-Spirale). $J = 16{,}6$ Amp. Polabstand = 9 mm

Zum Schutz gegen Wärmestrahlung wurde das ganze Steigrohr mit Stanniol umpackt. Der äußere vertikale Schenkel, an dem die Beobachtung vorgenommen wurde, war durch einen stanniolbelegten Pappkasten besonders geschützt.

6. *Der Elektromagnet.* Der zu meinen Messungen verwandte Elektromagnet war ein Weisscher Magnet mit Wasserkühlung (M. Kohl). Er wurde mit 16,5 und später mit 16,0 Amp. Magnetisierungsstrom betrieben. Die Stromstärke wurde am Präzisionsamperemeter eingestellt. Die zur Erzeugung eines homogenen Magnetfelds verwandten Polschuhe hatten einen Durchmesser der Stirnfläche von 5 cm. Die Topographie des Feldes gibt Fig. 2 an.

Diskussion der Fehlerquellen

7. Zur Orientierung über die bei der Steighöhenmethode anzubringenden Korrektionen verweise ich auf A. Piccard.[1])

1. *Korrektion wegen des Magnetismus des sich über der Flüssigkeit befindenden Gases*: In meinem Steigrohr wählte ich CO_2, das anderen diamagnetischen Gasen gegenüber den Vorteil hat, wegen seiner Schwere

1) A. Piccard, Diss. Zürich. 1913.

Spuren anwesender Luft von der Flüssigkeitsoberfläche fernzuhalten und in Gebiete ohne magnetische Kraftwirkungen zu verdrängen. Vorher wurde erwiesen, daß CO_2 nicht in Reaktionen mit meinen Lösungen und Flüssigkeiten eintritt. Die bei meinen Lösungsmitteln bestehende Absorption kann das Ergebnis nicht stören, da der Magnetismus von CO_2 verschwindend klein ist. Durch die Eichung mit Wasser fällt übrigens der Fehler bei den wäßrigen Lösungen wesentlich fort. Die Suszeptibilität von CO_2 unter Normalbedingungen ist nach Soné[1]): $\varkappa = -\ 0{,}0008 \cdot 10^{-6}$. Bei einer derart geringen Korrektion ist der Temperatureinfluß auf die Gasdichte zu vernachlässigen.

2. *Korrektion wegen des Auftriebs*: Statt der gemessenen Steighöhe h' ist die korrigierte $h'\left(1 - \frac{s}{\sigma}\right)$ zu setzen (σ = Dichte der Flüssigkeit, $s_{CO_2} = 1{,}97 \cdot 10^{-3}$ bezogen auf H_2O bei 4° C).[2]) Der Absolutwert der gemessenen Steighöhe ist also um 2 Promille zu verkleinern.

3. *Korrektion wegen ungleicher Dichten in den einzelnen Teilen des Steigröhrensystems*: Welche Dichte σ ist in die Formel für den hydrostatischen Druck einzusetzen?

Das erhellt aus folgenden Überlegungen. Ohne Magnetfeld ist für A (vgl. Fig. 3) Druckgleichgewicht, wenn:

a) $h_1 \cdot \sigma_1 \cdot g = h_2 \sin \alpha_1 \cdot \sigma_2 \cdot g + h_3\, \sigma_3 \cdot g$.

Die Indizes 1 und 3 beziehen sich auf die vertikalen Teile des Steigrohrs, 2 auf den sie verbindenden, annähernd horizontalen Teil des U-Rohrs. Dagegen besteht bei erregtem Feld Druckgleichgewicht, wenn:

b) $\frac{1}{2}\varkappa \cdot \mathfrak{H}^2 + h_1\, \sigma_1 \cdot g = h_2 \cdot \sin \alpha_2 \cdot \sigma_2 \cdot g + h_3 \cdot \sigma_3 \cdot g$

ist. Die Voraussetzung, daß die Dichten in den einzelnen Teilen bei Neigung von 2 sich nicht ändern, kann wegen der geringen vertikalen Verschiebung von 3 (wenige Millimeter) als erfüllt angesehen werden. Durch Subtraktion von a und b ergibt sich:

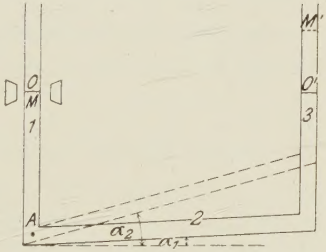

Fig. 3

$$\tfrac{1}{2}\varkappa \cdot \mathfrak{H}^2 = h_2\,(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1)\, \sigma_2 \cdot g;$$

$$h_2\,(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1) = h \text{ (gemessene Steighöhe)};$$

also

$$\tfrac{1}{2}\varkappa \cdot \mathfrak{H}^2 = h \cdot \underline{\sigma_2} \cdot g.$$

Maßgebend ist also die Dichte in den Teilen der Glasröhren, die ihre Neigung gegen die Horizontalebene ändern. Darin besteht der grundlegende Unterschied gegen frühere Steighöhenmethoden (Piccard, Ollivier). Dort war die Dichte im äußeren vertikalen Rohr maßgebend.[3])

---

1) E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure, S. 269.

2) Landolt-Börnsteinsche Tabellen I, S. 269.

3) Hr. Dr. Auer-München war so freundlich, uns auf diesen Unterschied in den beiden Methoden aufmerksam zu machen.

Praktisch jedoch ist auch bei meiner Anordnung mit der Dichte der Flüssigkeit im äußeren Rohr zu rechnen. Die Form der federnden Glasverbindung, die die beiden vertikalen Rohre im unteren Teil zusammenhält, ist aus Fig. 1 zu ersehen. Da das letzte Verbindungsstück (10 cm) zum vertikalen Schenkel im Magnetfeld ungefähr doppelten Querschnitt wie die anderen Teile der Kundtschen Feder hat, ist mit einer Verbiegung dieses Teils von vornherein kaum zu rechnen. Quantitativ konnte das durch das folgende einfache Experiment erwiesen werden: Bei K (Fig. 1) wurde eine Marke angebracht, diese mit einem Mikroskop mit Meßokular beobachtet. Eine Verschiebung der Mikrometerschraube Mi um 5 mm — das entspricht den höchst beobachteten Steighöhen — bewirkte eine Verschiebung der Marke um nur 0,05 mm, also um 1 Proz. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Wärmekonvektion der gekühlten oder erwärmten Flüssigkeit nicht bis K vordringt. Zu dem Zweck wurde die eine Lötstelle eines Thermoelements Eisen–Konstantan eng an das Glasrohr bei K angelegt und durch Asbest gegen die Zimmerluft isoliert. Im Glasmantel zwischen den Magnetpolen wurden die extremsten Temperaturen erzeugt. Die Temperatur bei K stimmte dann immer noch mit der Zimmertemperatur überein. Mit gutem Recht ist für σ_2 die Dichte bei Zimmertemperatur σ_a zu setzen: $\frac{1}{2}\varkappa \cdot \mathfrak{H}^2 = h \cdot \sigma_a \cdot g$. Um die Massensuszeptibilität zu erhalten, ist also χ aus Gl. (2) mit σ_a/σ zu multiplizieren. (σ die Dichte der Flüssigkeit im Veränderlichkeitsbereich des Magnetfelds).

8. Die Brauchbarkeit meiner Apparatur erprobte ich an Substanzen, bei denen ein Vergleich mit der Literatur möglich ist, insbesondere an Wasser bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Tab. 1 und Fig. 4).

Zugrundegelegt ist $\varkappa(H_2O) = -\,0{,}720 \cdot 10^{-6}$ bei (20° C).

Tabelle 1

χ-Werte ($t = 20°$ C)

	Fahlenbrach	Ältere Autoren
$NiCl_2$ (Molsuszept.)	0,00436 [1]	0,00438 L. Br.[2]
Äthylalkohol	$-\,0{,}752 \cdot 10^{-6}$	$-\,0{,}74 \cdot 10^{-6}$ M. Be.[3] $-\,0{,}81$ — $-\,0{,}727 \cdot 10^{-6}$ L.[4]
Aceton	$-\,0{,}585 \cdot 10^{-6}$	$-\,0{,}60 \cdot 10^{-6}$ H. Bu.[5] $-\,0{,}581 \cdot 10^{-6}$ Ishiwara[5] $-\,1{,}2 \cdot 10^{-6}$ T. Sp.[6]

Auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers (vgl. Fig. 4) ergab sich in genügender Übereinstimmung

1) Nach Fig. 6.

2) L. Brant, Phys. Rev. **17**. S. 697. 1921.

3) Wert von M. Beau, vgl. A. Chatillon, Ann. Chim. Phys. **9**. S. 223. 1928.

4) Landolt-Börnsteinsche Tabellen II, S. 1204.

5) Hans Buchner, Ztschr. f. Phys. **72**. S. 344. 1931 (hier auch Angabe des Werts von Ishiwara ohne Literaturnachweis).

6) V. C. Trew u. J. F. Spencer, Proc. Roy. Soc. **131**. S. 209. 1931.

(bis 2 Promille) mit denjenigen älteren Beobachtungen[1]), die heute als die brauchbarsten gelten und mit ähnlicher Genauigkeit gemacht sind.

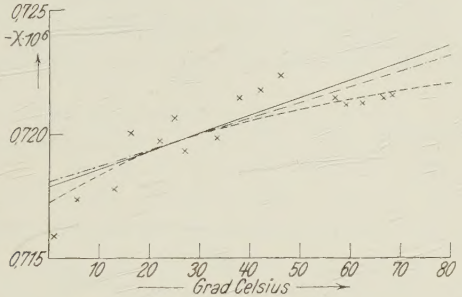

Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der spez. Suszeptibilität von H_2O.
– – – – A. Piccard 1913, – · – · – A. W. Marke 1916,
——— Piccard und Johner 1930

Berechnung des Resultats aus den experimentellen Daten

9. Unter Berücksichtigung der Korrektionen folgt die Endformel:

$$\chi = \frac{2\,g}{\mathfrak{H}^2} \cdot \frac{\sigma_a}{\sigma} \cdot h - \frac{\chi_{\text{Gas}}}{\sigma} \cdot 10^{-6} \quad \text{mit} \quad h = h' \left(1 - \frac{s}{\sigma}\right),$$

aus der ich die Suszeptibilität der Flüssigkeit ermittelte. Die Steighöhe h' wird an der Mikrometerschraube abgelesen. Die Dichten σ und σ_a wurden mit der Mohrschen Waage auf 1 Promille genau bestimmt, der Faktor $2\,g/\mathfrak{H}^2$ durch Messung einer Eichflüssigkeit. Wie heute allgemein üblich, verwandte auch ich dazu Wasser.

Berechnung der Suszeptibilität des gelösten Salzes: Nach der Wiedemannregel[2]) ist:

$$\chi_L = p\,\chi_S + (1 - p)\,\chi_{L.\,M.}$$

(p = Massenkonzentration, L = Lösung, S = Salz, $L.\,M.$ = Lösungsmittel).

$$\chi_S = \frac{100}{p'} \cdot \sigma \left(\chi_L - \chi_{L.\,M.}\right) + \chi_{L.\,M.}$$

(p' = gr. Salz in 100 cm³ Lösung, σ = Dichte der Flüssigkeit im Veränderlichkeitsbereich des Magnetfelds). Nach dieser Formel wurde die Suszeptibilität des Salzes ausgerechnet.

---

1) A. Piccard, Diss. Zürich, 1913, S. 50; A. W. Marke, Acad. Roy. de Sciences et de lettres de Dan. extr. d. Bull. nos. 5—6, 1916; B. Cabrera, A. Piccard u. W. Johner, C. R. **191**. S. 589—591. 1930.

2) G. H. Wiedemann, Ann. d. Phys. u. Chem. **202**. S. 1ff. 1865.

Berechnung der Suszeptibilität des Kations: Es gilt das Additionsgesetz der Atommagnetismen:

$$m_S \cdot \chi_S = m_K \cdot \chi_K + m_A \cdot \chi_A$$

(S = Salz, K = Kation, A = Anion; m bedeutet das Molekular- bzw. Atomgewicht.) Der Diamagnetismus des Anions ist sehr klein gegenüber dem starken Paramagnetismus von Co^{++}, Ni^{++} und Fe^{+++} (wenige Promille bis zu 1 Proz.). Für das Chlorion wurde der Wert von Joos[1]:

$$m_{Cl} \cdot \chi_{Cl^-} = -19{,}5 \cdot 10^{-6}$$

benutzt. Aufgetragen ist in den Figg. 6—13 und 15—16 als Ordinate der reziproke Wert von $\chi_K \frac{m_K}{m_S} = \chi_S - \frac{m_A \cdot \chi_A}{m_S}$.

Die untersuchten Lösungen

10. Zur Untersuchung gelangten Lösungen von $CoCl_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Äthylalkohol und Pyridin) und wäßrige $NiCl_2$- und $FeCl_3$-Lösungen.

Die zur Untersuchung kommenden Salze bezogen wir als reinste Präparate von Merck und Kahlbaum. Die wäßrigen Lösungen wurden dadurch hergestellt, daß man das kristallwasserhaltige Salz in einem geeichten Meßkolben mit Wasser versetzte. Da ich auf gleiche Lösungsbedingungen den größten Wert legte, wurde jedesmal der Kolben zu $\frac{2}{3}$ gefüllt und kräftig geschüttelt, bis sich alles Salz gelöst hatte, dann die Temperatur der Lösung gemessen und der Kolben bis zur Marke gefüllt. Von der so angesetzten Urlösung wurden mit auf Inhalt geeichten Pipetten und Meßkolben die Verdünnungen hergestellt. Bei den wäßrigen Lösungen von Ni- und Co-Salzen bestimmte ich die Konzentration aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch. Den Gehalt der Lösungen von Ferrichlorid ermittelte mir freundlicher Weise Hr. Hoffmann im hiesigen Institut gravimetrisch als Fe_2O_3.

Für die organischen Lösungen ($CoCl_2$ in Pyridin und Äthylalkohol) wurde $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ nach Groh[2] unter Vermeidung basischer Salzbildung im Salzsäurestrom bei 120° C entwässert. Das wasserfreie $CoCl_2$ hatte eine hellblaue Färbung ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ist rot gefärbt). Daß alles Kristallwasser ausgetrieben worden war, und sich neben dem Chlorür keine anderen merkbaren chemischen Verbindungen des Co gebildet hatten, konnte dadurch gezeigt werden, daß eine wäßrige Lösung des entwässerten Salzes, deren Konzentration durch Einwaage genau bekannt war, elektrolytisch analysiert wurde. Die Übereinstimmung betrug $^1/_2$ Proz.

1) E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure S. 271.
2) J. Groh, Ztschr. f. anorg. Chem. **146**. S. 305. 1925.

Zum Schutz vor Konzentrationsänderung durch Verdunstung wurden alle Lösungen in Kappenflaschen mit Schliff aufbewahrt.

Zu meinen wäßrigen Lösungen wurde das im hiesigen chemischen Institut destillierte Wasser über Kaliumpermanganat nochmals destilliert, um ihm die letzten Spuren Fetts zu entziehen.

Die magnetischen Meßresultate

Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Lösungsmittel

11. Je verdünnter die Lösungen sind, um so mehr überwiegt der Magnetismus des Lösungsmittels den des gelösten Salzes. Da verdünnte Lösungen zur Untersuchung herangezogen wurden, mußte die Suszeptibilität der Lösungsmittel und ihre Temperaturabhängigkeit sehr genau bekannt sein.

Bei H_2O sind diese Daten bis auf wenige Promille heute gesichert, nachdem Cabrera und Dupérier[1]) nach Aufdeckung einer Fehlerquelle ihren Wert zurückgezogen haben. Maßgebende Bestimmungen sind heute nur noch die von A. Piccard[2]), A. W. Marke[3]) und die von Piccard und Johner[1]) (vgl. Fig. 4). Da die geringen Unterschiede mit den anderen selbst bei meinen verdünntesten Lösungen das Ergebnis nicht merklich stören, wählte ich Markes Temperaturkurve. (Über eigene Bestimmung der Temperaturabhängigkeit vgl. **8**).

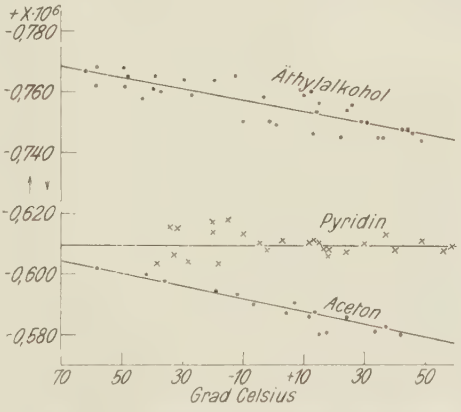

Fig. 5. Temperaturabhängigkeit von χ organischer Lösungsmittel

12. Der Unterschied der einzelnen Bestimmungen von χ organischer Lösungsmittel ist auffallend groß (vgl. Tab. 1). Außerdem fehlten auch hier Angaben über eventuelle Temperaturabhängigkeit. Es wurde daher die Suszeptibilität der

1) B. Cabrera, A. Piccard u. W. Johner, Compt. rend. **191**. S. 589—591. 1930.

2) A. Piccard, Diss. Zürich 1913. S. 50.

3) A. W. Marke, Acad. Roy. et lett. d. Dan. extr. Bull. nos. 5—6. 1916; Oversight Kopenhagen 1916, S. 395—413.

Lösungsmittel und ihr Temperaturverlauf mit meiner Meßmethode bestimmt (vgl. Fig. 5). Die Suszeptibilität von Pyridin scheint danach unabhängig von der Temperatur zu sein:

$$\chi\,(\text{Pyridin}) = -\,0{,}609 \cdot 10^{-6},$$

Für Äthylalkohol und Aceton [1]) dagegen ergeben sich deutliche und zwar negative Temperaturkoeffizienten. Der Temperaturkoeffizient für 0° C wurde in der bekannten Weise errechnet: $\alpha = \frac{\chi_t - \chi_0}{\chi_0 \cdot t}$ und ist aus Tab. 2 zu entnehmen. Ferner sind dort die Suszeptibilitätswerte bei 20° C aufgezeichnet.

Tabelle 2

	Äthylalkohol	Aceton	Pyridin
α bei 0° C	$-\,2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$-\,3{,}3 \cdot 10^{-4}$	0
$\chi_{20°\,C}$	$-\,0{,}752 \cdot 10^{-6}$	$-\,0{,}585 \cdot 10^{-6}$	$-\,0{,}609 \cdot 10^{-6}$

Die Nichtbeachtung des Temperaturkoeffizienten von Alkohol und Aceton kann die magnetischen Untersuchungen an verdünnten Lösungen empfindlich stören (vgl. **24**).

$NiCl_2$ in wäßrigen Lösungen

13. Die magnetischen Messungen des Ni^{++}-Ions sollten ursprünglich nur als Standardmessungen [2]) zur Kontrolle für meine Meßmethodik dienen (vgl. Tab. 1), da eine Konzentrationsunabhängigkeit des magnetischen Ionenmoments von wäßrigen $NiCl_2$-Lösungen vorausgesetzt wurde. Sie ergab sich auch zunächst (vgl. Fig. 6). Von einer Urlösung ($p' = 7{,}310$) ausgehend, wurden drei weitere Verdünnungen ($p' = 3{,}412$, 1,707 und 0,5845) ($p' =$ gr. $NiCl_2$ in 100 cm³ Lösung) magnetisch untersucht. Alle Meßpunkte der vier Lösungen streuen gleichmäßig um die eingezeichnete Gerade. (Mit abnehmender Konzentration muß wegen des geringeren Effekts auch die Streuung größer werden). — In dem heute für die Darstellung meist üblichen Diagramm ($1/\chi$; T) bedeutet ein geradliniger Verlauf durch den absoluten Nullpunkt Gültigkeit des Curieschen Gesetzes: $\chi \cdot T = C$, allgemein irgendein die Abszisse schneidender geradliniger Verlauf richtige Wiedergabe durch das Weisssche

1) Die Werte für Aceton wurden bestimmt, weil ursprünglich auch Acetonlösungen mit zur Untersuchung gelangen sollten.

2) Das Ni^{++}-Ion als Standard für magnetische Untersuchungen anzusehen, widerspricht auch den soeben veröffentlichten Ergebnissen von G. Foëx u. B. Keßler (Compt. rend. **192**. S. 1638—1640. 1931).

Gesetz: $\chi \cdot (T - \Theta) = C$ (Θ = Schnittpunkt auf der Abszissenachse, C = Kotangens des Neigungswinkels α gegen die Abszisse).

Bei Zimmertemperatur ergaben meine Messungen gute Übereinstimmung mit anderen Autoren (vgl. Tab. 1). Meine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Massensuszeptibilität konnte nur mit Werten von B. Cabrera und A. Dupérier[1]) verglichen werden. Diese Autoren fanden für wäßrige

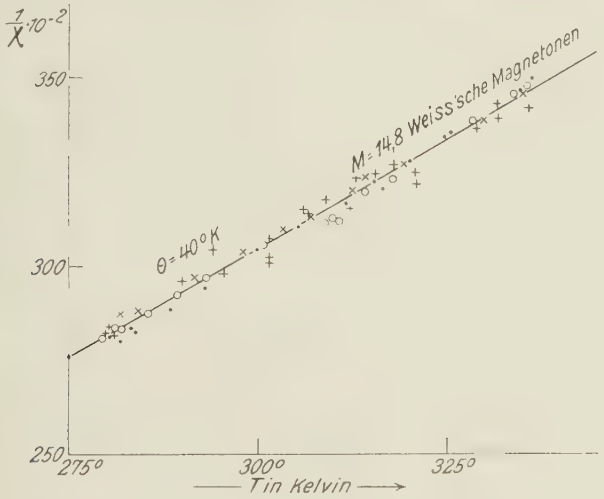

Fig. 6. $NiCl_2$ (wäßrige Lösung).
○ ○ ○ $p' = 7{,}310$ × × × $p' = 1{,}707$
● ● ● $p' = 3{,}412$ + + + $p' = 0{,}5845$

$NiNO_3$-Lösungen $M = 16{,}0$ W. M. (W. M. bedeutet das magnetische Moment pro Grammatom, ausgedrückt in Weiss'schen Magnetonen) und $\Theta = 0^0$. Demgegenüber fand ich für $NiCl_2$: $M = 14{,}8$ W. M. und $\Theta = + 40^0$ K. Die Unterschiede in der Verschiedenheit des Säurerestes zu suchen, scheint nach dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial sehr unwahrscheinlich. Verschiedene Säurereste sind höchstens die Ursache verschiedener Θ-Werte.[2]) Dagegen scheint mir nicht ausgeschlossen, daß die gleiche Fehlerquelle, die nach der in 11 zitierten Mitteilung Cabreras, Piccards und Johners die Messung der Temperaturabhängigkeit von χ (H_2O) gefälscht hat, auch die Messungen an $NiNO_3$ beeinflußt haben könnte.

1) B. Cabrera u. A. Dupérier, Journ. d. Phys. 6. S. 121 ff. 1925.
2) Vgl. B. Cabrera, Journ. d. Phys. 7. S. 256. 1927.

Andererseits muß ich meine Messungen bei verschiedenen Temperaturen für korrekt halten, da die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Wassers mit meiner Versuchsmethode im Bereich der heute anerkannten Werte liegt (vgl. Fig. 4).

14. Zur Kontrolle der in Fig. 6 dargestellten Ergebnisse wurde die Untersuchung einer zweiten Lösungsreihe, die zufällig eine kleinere Ausgangskonzentration hatte, vorgenommen. Dabei fand ich zu meiner Überraschung, daß von einer Konzentrationsunabhängigkeit nicht mehr die Rede sein konnte

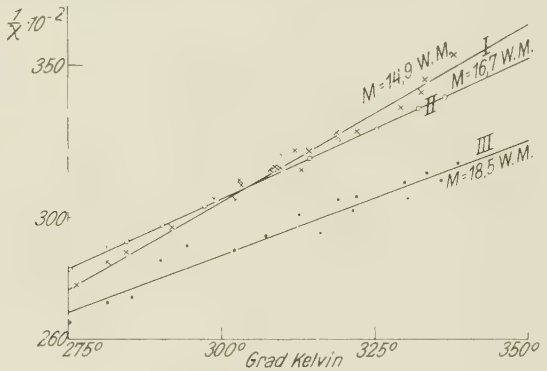

Fig. 7. $NiCl_2$ in H_2O.
I: × × × $p' = 4{,}271$ (Urlösung)
II: ○ ○ ○ $p' = 1{,}073$ } Verdünnungen
III: ● ● ● $p' = 0{,}429$ }

(vgl. Fig. 7). Der Temperaturverlauf erschien auch hier geradlinig. Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen jedoch hatten verschiedene Geraden. Bei Änderung der Konzentration ändern sich sogar beide Konstanten (M und Θ) und zwar wird mit wachsender Verdünnung das Moment größer und die Θ-Werte stärker negativ (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

Gramm $NiCl_2$ in 100 cm^3-Lösung	Moment in Weisschen Magnetonen	Θ in $^\circ K$
4,271	14,9	$+40^\circ$
1,073	16,7	-11°
0,429	18,5	-71°

Die bisher nur bei anderen Ionen gefundene Konzentrationsabhängigkeit war damit auch für Ni^{++} festgestellt und zwar

konnte die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Lösungsreihen nur in der verschiedenen Konzentration der Urlösung liegen. Bei großer Urlösungskonzentration ist die untersuchte Lösungsreihe konzentrationsunabhängig, bei hinreichend schwacher Urlösungskonzentration werden das magnetische Moment und die Konstante Θ von der Konzentration stark abhängig.

Um diesen Schluß zu prüfen, wurde der Versuch wiederholt. Einmal wurde eine Lösung ($p' = 9{,}32$) angesetzt und davon eine Verdünnung ($p' = 0{,}466$) hergestellt. Die Magnetismen des Ni^{++}-Ions hatten beide Male bei allen Temperaturen die gleichen Werte. Auch hier wurde ein Moment von 14,8 Weissschen Magnetonen ermittelt. Andererseits setzte ich erneut eine Urlösung ($p' = 4{,}16$) an und stellte davon eine Verdünnung ($p' = 0{,}410$) her. Dabei ergab sich wieder die erwartete Konzentrationsabhängigkeit im Sinne der Fig. 7. Die stärkere Verdünnung hatte das größere magnetische Moment.

15. Bei dem Ansetzen noch so verdünnter Urlösungen befinden sich nun aber während des Vorgangs der Auflösung,

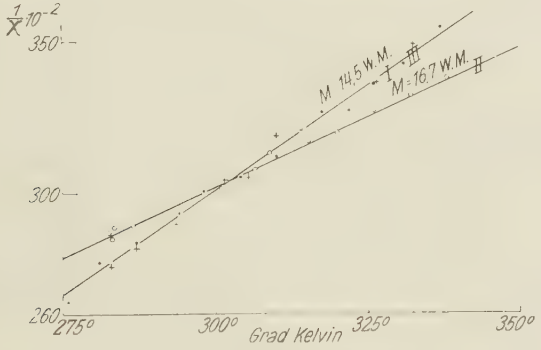

Fig. 8. $NiCl_2$ in H_2O.
● ● ● $p' = 8{,}29$ (Urlösung *I*)
(kurze Alterung von *I*) ○ ○ ○ $p' = 0{,}829$ (*II*) } Verdünnungen
(lange Alterung von *I*) + + + $p' = 0{,}829$ (*III*) } von *I*

wenn auch nur für ganz kurze Zeit, dicht über dem aufzulösenden Salz in der Lösung Schichten starker Konzentrationen. Ein Unterschied in den magnetischen Eigenschaften bei verschieden starkem Urlösungsgehalt könnte demnach nur darin begründet sein, daß bei schwachem Urlösungsgehalt nur kurze Zeit eine konzentrierte Lösung vorhanden ist, während im anderen Fall diese längere Zeit besteht. Für das magnetische Verhalten muß diese Zeit bestimmend sein. Eine experimentelle

Bestätigung dieses Schlusses ergab sich durch folgenden Versuch: Eine Urlösung von $NiCl_2$, die ihrer Konzentration ($p' = 8{,}29$) nach konzentrationsunabhängigen Magnetismus zeigen sollte, wurde angesetzt. Unmittelbar, nachdem alles Salz in Lösung gegangen war — der Vorgang des Auflösens dauerte 10 Min. — wurde eine Verdünnung ($p' = 0{,}829$) hergestellt. Das Ergebnis der magnetischen Untersuchung ist in Fig. 8 *I* und *II* wiedergegeben. Die Lösung zeigte die erwartete Konzentrationsabhängigkeit. Einige Tage später wurde aus derselben Urlösung ($p' = 8{,}29$) eine zweite Verdünnung der gleichen Konzentration ($p' = 0{,}829$) hergestellt. Der Magnetismus des Ni^{++}-Ions fiel mit dem aus der Urlösung errechneten zusammen (vgl. Fig. 8 *III*).

Man kann also Lösungen gleichen Gehalts herstellen, die sich in ihren magnetischen Eigenschaften grundlegend unterscheiden.

16. Beide Zustände (konzentrationsabhängige und -unabhängige) sind anscheinend stabil, jedenfalls werden sie durch die Temperaturunterschiede beim Messen nicht beeinflußt. Von Zimmertemperatur ausgehend wurde bei höheren Temperaturen gemessen, dann wieder bei Zimmertemperatur und bei noch tieferen Temperaturen. Die Suszeptibilität blieb dabei reproduzierbar.

$CoCl_2$ in wäßrigen Lösungen[1])

17. *$CoCl_2$ (a).* Erst gegen Schluß meiner Untersuchungen gelang es mir, die bereits anderweitig[2]) gefundene Konzentrationsunabhängigkeit des magnetischen Moments zu erhalten. Zunächst fand ich dauernd Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Konzentration im gleichen Sinn, wie bei $NiCl_2$. Das Salz, mit dem diese Ergebnisse (Ziff. **17** bis **19**) gewonnen wurden, sei mit $CoCl_2$ (a) zum Unterschied von $CoCl_2$ (b) (**20**) bezeichnet.

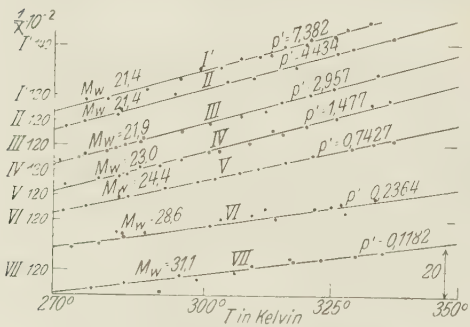

Fig. 9. $CoCl_2$ in H_2O (Lösungsreihe 3)

1) Über die Variabilität des Magnetismus von $CoCl_2$ vgl. auch H. Fahlenbrach, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 1931. S. 9.

2) L. Brant, Phys. Rev. **17**. S. 678 ff. 1921; A. Trümpler, Diss. Zürich, 1917; A. Chatillon, An. d. Chim. et Phys. **9**. S. 187 ff. 1928.

Die Meßergebnisse einer Meßreihe zwischen 275 und 350° abs. sind in Fig. 9 wiedergegeben. Zur besseren Übersicht über die Streuung der Meßpunkte um die Geraden wurden diese gegenüber ihrer richtigen Lage durch Verschiebung längs der Ordinate auseinandergezogen. Die Ordinaten $120 \cdot 10^2$ sind für jede Gerade markiert. Bei den schwächsten Konzentrationen streuen zwar die Meßpunkte wegen des geringen Effekts recht stark. Das Resultat wird dadurch jedoch nicht zweifelhaft. Die Figur 10, welche die Geraden der Fig. 9 in ihrer richtigen Lage zueinander wiedergibt, gestattet die Veränderung der Θ-Werte mit der Konzentration zu übersehen. Übrigens wurde die der Urlösung ($p' = 7{,}38$) entsprechende Gerade I' erst nach einer zeitlichen Änderung (vgl. **19**) erhalten.

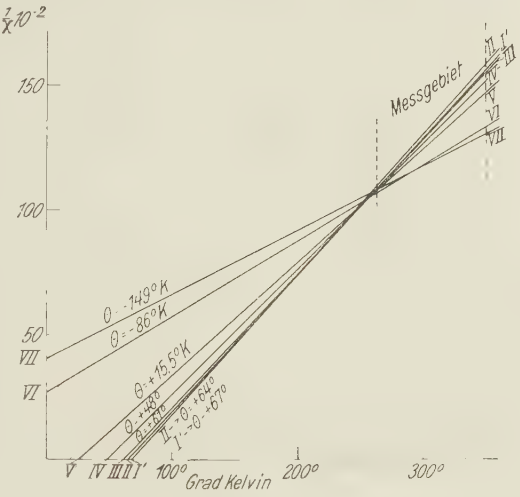

Fig. 10. $CoCl_2$ in H_2O
(Lösungsreihe 3)

Mit abnehmender Konzentration steigt das Moment und sinkt Θ bis zu stark negativen Werten, und zwar um so

Tabelle 4

[$CoCl_2$ (a) in H_2O]

Lösungsreihe 3			Lösungsreihe 5		
p'	M	Θ	p'	M	Θ
7,382	21,4	67°	2,636	24,9	− 11°
4,434	21,4	64°	1,757	25,2	− 13°
2,957	21,9	61°	1,054	25,9	− 19°
1,477	23,0	48°	0,527	26,7	− 39°
0,743	24,4	15,5°	0,264	28,3	− 67°
0,236	28,6	− 86°	0,132	32,8	−221°
0,118	31,1	−149°	—	—	—

beschleunigter, zu je größeren Verdünnungen man übergeht (vgl. für die Momente von *3*: Fig. 18).

Ähnliche aber quantitativ verschiedene Ergebnisse zeigte eine zweite Lösungsreihe geringeren Urlösungsgehalts (Tab. 4).

18. Von Interesse war es nun auch hier, wie bei $NiCl_2$ zu versuchen, konzentrationsunabhängige Momente zu erhalten, indem man die Konzentration der Urlösung hinreichend stark wählte. Indessen waren alle Bemühungen in dieser Richtung erfolglos, gleichgültig, ob Salz von Kahlbaum oder Merck genommen wurde. Immerhin war es auffallend, daß sich bei verschiedenen Konzentrationen der Urlösung eine quantitativ ganz verschiedene Abhängigkeit der Magnetonenzahl von der Konzentration ergab. Der Urlösungsgehalt ist also auch für das Co^{++}-Ion ein maßgeblicher Faktor. Auf ihn ist auch der Unterschied in den quantitativen Ergebnissen der Lösungsreihen 3 und 5 zurückzuführen und nicht etwa auf den Umstand, daß zur Lösungsreihe 3 das kristallwasserhaltige $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ verwandt wurde, zur Lösungsreihe 5 vorher entwässertes $CoCl_2$. Denn als ich das wasserfreie $CoCl_2$ stärker konzentriert ansetzte ($p' = 6{,}55$) — die Konzentration unterschied sich nicht sehr viel von der Urlösung von 3 — paßte das daraus errechnete Moment beinahe in die Abhängigkeit von 3 (vgl. Fig. 18 U_4). Außerdem zeigten noch stärker angesetzte Urlösungen ($p' = 12{,}57$) und ($p' = 22{,}04$) ein noch kleineres Moment (20,8 Weisssche Magnetonen) als das Grenzmoment der Lösungsreihe 3. Auch die aus diesen Urlösungen hergestellten Verdünnungen hatten alle ein kleineres Moment als die entsprechenden der Lösungsreihe 3 (vgl. Fig. 18: 1; 2).

Ein verhältnismäßig einfacher Zusammenhang zwischen Moment und Konzentration zeigt sich, wenn man (vgl. Fig. 18) die den Urlösungen entsprechenden Punkte durch eine Kurve verbindet. Bei einer Konzentration von ungefähr $p' = 10$ ist der Grenzwert erreicht. Noch stärker aufgelöste Urlösungen unterschreiten das Moment von 20,8 W. M. nicht.

19. *Zeitliche Änderungen.* Bei der Meßreihe 3 an $CoCl_2$ in wäßrigen Lösungen fand ich bei der ersten Untersuchung insofern eine Abweichung von dem soeben geschilderten Verhalten, als die Θ und M der Urlösung zuerst nicht in die Kurven der Konzentrationsabhängigkeit hineinzubringen waren. Das Moment betrug 25 W. M., und Θ war $= -13^0 K$. Eigentümlicherweise sind das gerade die Werte, die von A. Chatillon als charakteristisch für den von ihm untersuchten konzentrationsunabhängigen Zustand angegeben worden

sind. Eine erneute Messung nach 55 Tagen zeigte, daß eine Änderung im magnetischen Verhalten eingetreten war (vgl. Fig. 11 I und I'). Der lineare Zusammenhang zwischen $1/\chi$ und T war zwar erhalten geblieben. Jedoch hatte sich die Gerade verschoben. Die charakteristischen Konstanten Θ und M paßten nunmehr auch in die Reihe der übrigen.

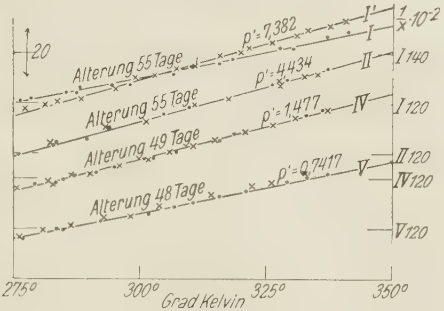

Fig. 11. $CoCl_2$ in H_2O (Lösungsreihe 3).
● ● ● erste Messung
× × × spätere Messungen

Danach wurden auch die Verdünnungen erneut gemessen. Sie erwiesen sich jedoch als zeitlich unverändert (Fig. 11). Für die Konzentrationsabhängigkeit besteht also ein gewisser Grad von Stabilität. Dem widerspricht die Vermutung A. Chatillons [1]), daß der von ihm untersuchte und allein reproduzierbar gefundene konzentrationsunabhängige Zustand in wäßrigen Lösungen der einzig stabile sei, daß die Konzentrationsabhängigkeiten instabilen Modifikationen entsprächen.

20. *$CoCl_2$ (b).* Ganz im Gegensatz zu dem im vorigen besprochenen $CoCl_2$ (a), aber in völliger Analogie zu $NiCl_2$ verhielt sich ein gegen Schluß meiner Untersuchungen von der Firma Merck bezogenes Präparat $CoCl_2$ (b). Läßt man eine konzentrierte Urlösung ($p' = 9{,}041$) dieses Salzes vor der Verdünnung hin-

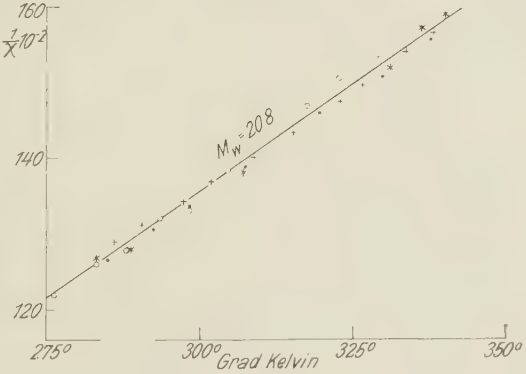

Fig. 12. $CoCl_2$ (b) in H_2O.
+ + + $p' = 9{,}041$ (Urlösung)
● ● ● $p' = 1{,}808$ (nach langer Alterung der Urlösung verdünnt)
○ ○ ○ $p' = 0{,}7228$ ($2^1/_2$ Std. nach Ansetzen der Urlösung hergestellt)
* * * $p' = 0{,}7228$ (1 Woche später untersucht)

1) A. Chatillon, An. Chim. Phys. **9**. S. 256. 1928.

reichend lange stehen, so ist das magnetische Moment konzentrationsunabhängig (Fig. 12). Und zwar ist dieser Zustand sicherlich schon $2^1/_2$ Std. nach dem Auflösen des Salzes erreicht und bleibt auch zeitlich unverändert. Dagegen genügt die Zeit von 15 Min. noch nicht zur Bildung des konzentrationsunabhängigen Zustandes, wie man aus dem Vergleich der Geraden *I* und *III* in Fig. 13 sieht. Sie entsprechen verschiedenen Θ und *M*. Die Gerade *II* in Fig. 13 stellt die Ergebnisse mit einer schwächer konzentrierten Urlösung ($p' = 1{,}063$) dar, die weder mit der Lösung I noch mit III übereinstimmt.

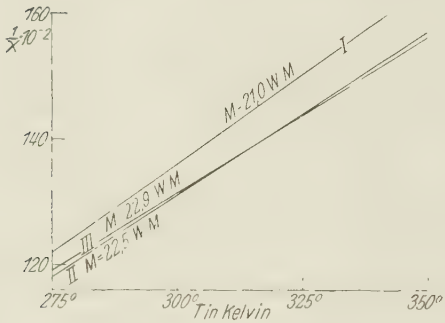

Fig. 13. $CoCl_2$ (b) in H_2O.
I: $p' = 9{,}041$ (Urlösung)
II: $p' = 1{,}063$ (Urlösung)
III: $p' = 0{,}9041$ (Verdünnung von *I*, 15 Min. nach dem Ansetzen von *I*)

Erwähnenswert ist noch die Übereinstimmung des Moments bei Konzentrationsunabhängigkeit [$CoCl_2$ (b)] mit dem Grenzmoment für starke Konzentrationen im Falle des $CoCl_2$ (a) (vgl. Fig. 18). Chatillons Wert von 25 W. M. steht hierzu in keiner Beziehung.

Die Ursache der Verschiedenheit von $CoCl_2$ (a) und $CoCl_2$ (b) war noch nicht zu klären. Nach einer Mitteilung der Firma Merck sind die beiden Salze nach verschiedenen Verfahren und auch aus verschiedenen Rohstoffen hergestellt. $CoCl_2$ (b), dessen Suszeptibilität sich konzentrationsunabhängig verhielt, wurde im HCl-Strom bei 120° entwässert und von dem entwässerten Salz eine Lösung hergestellt. Es sollte dadurch $CoCl_2$ (b) in (a) überzuführen versucht werden. Das mißlang, auch diese Lösung war konzentrationsunabhängig.

$FeCl_3$ in wäßrigen Lösungen

21. Den Lösungen wurden sehr geringe Mengen Salzsäure beigegeben als Schutz gegen Hydrolyse. Sie wurden wenige Tage nach dem Ansetzen gemessen.

Das Meßergebnis ist in Fig. 14 niedergelegt. Im Konzentrationsbereich von $p' = 6{,}60$ bis 0,348 ergibt sich ein innerhalb der Meßgenauigkeit konstantes magnetisches Moment von 26,75 W. M. Die obere Gerade *I* ist gleichbedeutend mit der

unteren und nur, um die Streuung der Meßpunkte um die Gerade erkennen zu lassen im Maßstab der Ordinaten verschoben. Der Temperaturverlauf von $1/\chi$ ist wieder durch das Weiss sche Gesetz richtig gegeben. Die Θ-Werte ändern sich mit der Konzentration. In Abschnitt **34** wird gezeigt werden, daß auf Grund des geschilderten Befunds der von Cabrera und Moles[1]) aufgestellte Zusammenhang zwischen Moment und Konzentration unhaltbar ist.

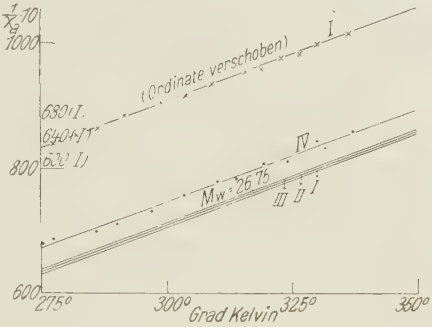

Fig. 14. $FeCl_3$ in H_2O.
$\Theta_I = +55°$ K I: $p' = 6.60$ (Urls.)
$\Theta_{II} = +54{,}5°$ K II: $p' = 1{,}98$
$\Theta_{III} = +53°$ K III: $p' = 0{,}829$
$\Theta_{IV} = +42{,}5°$ K IV: $p' = 0{,}348$

$CoCl_2$ in Pyridin

22. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung von $CoCl_2$-Lösungen in einigen organischen Lösungsmitteln (darunter auch Pyridin und Äthylalkohol) wegen des in einem bestimmten Temperaturintervall auftretenden Farbumschlags von rot in blau. Da Farbe und Paramagnetismus sehr eng miteinander gekoppelt zu sein scheinen[2]), könnten die verschieden gefärbten Co-Ionen auch verschiedenen Magnetismus zeigen.

Den drei verschiedenen subjektiven Farbgebieten von $CoCl_2$ in Pyridin — von etwa 35° C aufwärts erscheint eine Lösung dem Auge blau, zwischen — 20 und + 35° C violett und unterhalb — 20° C rot — scheinen drei Gebiete zu entsprechen, die magnetisch verschieden sind (vgl. Fig. 15). Im blauen und roten Gebiet besteht scheinbar ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und $1/\chi$. Im roten Gebiet scheint die Neigung der Weiss schen Geraden konstant zu sein, im blauen Farbgebiet ist sie von der Konzentration abhängig. Die Abhängigkeit des Moments von der Konzentration hat wieder den gleichen Sinn, wie bei den wäßrigen $CoCl_2$-Lösungen (vgl. Fig. 19), eine Zunahme des Moments mit wachsender Verdünnung. Nach der Seite größerer Konzen-

1) B. Cabrera u. E. Moles, An. Fis. Quim. **10**. S. 316. 1912.
2) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. Chem. **126**. S. 133ff. 1927; Naturw. 8. S. 5. 1920.

trationen hin konnte wegen der geringen Löslichkeit von $CoCl_2$ in Pyridin das Grenzmoment nicht erreicht werden.

Zwischen dem roten und blauen Farbgebiet liegt ein violett gefärbtes Mischgebiet. Das scheint sich magnetisch insofern bemerkbar zu machen, als der Temperaturverlauf von $1/\chi$ kein geradliniger ist (vgl. Fig. 15), man also nicht von einem

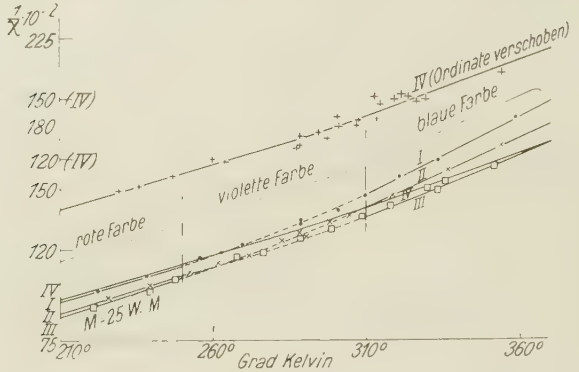

Fig. 15. $CoCl_2$ in Pyridin

I: $p' = 0{,}6294$ ● ● ● *III*: $p' = 0{,}3039$ □ □ □
II: $p' = 0{,}4559$ × × × *IV*: $p' = 0{,}2280$ + + +

festen Moment sprechen kann. Ganz überraschend ist nun aber die Feststellung von Rohde und Vogt[1]), daß die objektiven Farbgebiete ganz anders liegen, daß erst bei 95° C das Mengenverhältnis der roten und blauen Form 1 beträgt und im Temperaturbereich des subjektiven Farbumschlags die rote Form fast allein in der Lösung vertreten ist. Der Widerspruch zu meinen Untersuchungen könnte dadurch erklärt werden, daß noch eine andere Molekülumwandlung, die sich in der Lichtabsorption nicht bemerkbar macht, in dem Gebiete des subjektiven Farbumschlages vor sich geht.

Meine magnetischen Messungen legen es nahe, zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Träger anzunehmen, von denen der eine in tiefer, der andere in höherer Temperatur vorherrscht, während sie im Übergangsgebiet konkurrieren. Schlüsse auf die Art der chemischen Zusammensetzung der beiden Konfigurationen werden erst später gezogen werden.

1) I. Rohde u. E. Vogt, Ztschr. f. Phys. Chem. B **15**. S. 353. 1932.

$CoCl_2$ in Äthylalkohol

23. Bei Lösungen von $CoCl_2$ in Äthylalkohol kann von einer ausgesprochenen violetten Zwischenfärbung nicht die Rede sein. Der Farbumschlag liegt ungefähr bei -50° C.

Da meine Meßapparatur nur für Temperaturen bis -65° C geeignet war, erstreckte sich das untersuchte rote Gebiet nur auf etwa 15°. Das ist zu wenig, um über die Geradlinigkeit der $1/\chi$-Kurven etwas Sicheres auszusagen. Trotz der Verschiedenheit der Farbumschläge bei Pyridin und Alkohollösungen zeigt das magnetische Verhalten keinen Unterschied. In beiden Fällen haben wir langsame stetige Übergänge der $1/\chi$-Kurven aus dem roten in das blaue Gebiet, die sich durch sanft gebogene Kurvenstücke bemerkbar machen (vgl. Fig. 16).

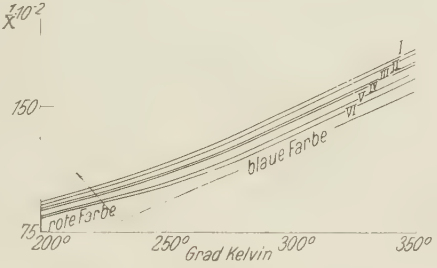

Fig. 16. $CoCl_2$ in Äthylalkohol.

I: $p' = 2{,}317$	$M_I = 19{,}03$
II: $p' = 1{,}533$	$M_{II} = 19{,}08$
III: $p' = 1{,}448$	$M_{III} = 19{,}08$
IV: $p' = 0{,}9653$	$M_{IV} = 18{,}96$
V: $p' = 0{,}6318$	$M_V = 18{,}94$
VI: $p' = 0{,}2975$	$M_{VI} = 18{,}93$

Im blauen Temperaturgebiet oberhalb der Kurvenkrümmung liegen die Verhältnisse insofern anders als bei den Pyridinlösungen, als die verschiedenen Konzentrationen sich nur durch die Θ-Werte unterscheiden. Das Moment bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Der Unterschied gegen die Pyridinlösungen könnte auch hier an einer verschiedenen Urlösungskonzentration liegen.

Offenbar liegen die Verhältnisse bei den organischen Kobaltsalzlösungen ebenso kompliziert, wie bei den wäßrigen. Das geht auch daraus hervor, daß sich der Magnetismus des Co-Ions in Alkohollösungen mit der Zeit ändert. Jedoch scheinen die Alterungen nur eine Zunahme der Θ-Werte, aber keine Änderung des magnetischen Moments zu bewirken.

Bei Lösungen von $CoCl_2$ in Aceton sind die Alterungseffekte viel größer und erschweren die magnetischen Messungen noch stärker.

24. Im Falle des $CoCl_2$ in Äthylalkohol ist ein Vergleich meiner Resultate mit früheren möglich. A. Chatillon[1]) unter-

1) A. Chatillon, Ann. d. Chim. Phys. **9**. S. 227. 1928.

suchte eine $CoCl_2$-Lösung in Äthylalkohol im Temperaturgebiet von 0° C aufwärts, also nur im blauen Gebiet. Er fand eine lineare Temperaturabhängigkeit von $1/\chi$, aus der er ein Moment von 23 W.M. errechnen konnte. Die Diskrepanz mit meinem Wert 19 W.M. könnte damit zusammenhängen, daß Chatillon die spez. Suszeptibilität von Äthylalkohol als temperaturunabhängig voraussetzt, während meine Messungen einen ziemlich starken Temperaturkoeffizienten ergaben ($\alpha = -2{,}22 \cdot 10^{-4}$ bei 0° C). Tatsächlich würde dessen Berücksichtigung das Chatillonsche Moment verkleinern. Außerdem besteht ein Unterschied in unserem Verfahren zur Entwässerung des $CoCl_2$. Das Kristallwasser wurde bei Chatillon zwischen 250 und 300° C ausgetrieben, das sich seiner Ansicht nach bildende unlösliche Oxyd abfiltriert. Dagegen (vgl. **10**) trieb ich nach dem Beispiel von Groh das Kristallwasser bei 120° C im HCl-Strom aus.

Das elektrische Leitvermögen von $CoCl_2$ und $NiCl_2$ bei verschiedenen Auflösungsbedingungen

25. Aus ein und derselben hinreichend konzentrierten wäßrigen Urlösung von $CoCl_2$ (b) und $NiCl_2$ stellte ich zwei gleiche Verdünnungen her, die eine sofort, nachdem das Salz aufgelöst war, die andere nach längerem Stehen der Urlösung. Magnetisch verhalten sich dann die beiden Lösungen vollkommen verschieden. Von Interesse schien der Versuch, eine Verschiedenheit auch in einer anderen Eigenschaft des Ions festzustellen, z. B. im elektrischen Leitvermögen. Das L.-V. wurde nach Kohlrausch mit Wechselstrom in der Wheatstoneschen Brückenanordnung mit Telephon gemessen. Das Elektrolytgefäß befand sich in einem größeren Behälter mit Wasser, das dauernd gerührt wurde.

Das Ergebnis war zwar ein Unterschied in der Leitfähigkeit beider Lösungen, jedoch war der Effekt klein. Für das Äquivalentleitvermögen Λ ergab sich:

$$\underline{{}^1/_2\,NiCl_2};\ \eta = 32{,}12 \cdot 10^{-6} \begin{cases} \text{Lösung a: } \Lambda_{18^\circ} = 90{,}3\ [\text{cm}^{-1}\,\Omega^{-1}] \\ \text{Lösung b: } \Lambda_{18^\circ} = 89{,}1\ [\text{cm}^{-1}\,\Omega^{-1}], \end{cases}$$

$$\underline{{}^1/_2\,CoCl_2};\ \eta = 38{,}00 \cdot 10^{-6} \begin{cases} \text{Lösung a: } \Lambda_{20{,}5^\circ} = 95{,}6\ [\text{cm}^{-1}\,\Omega^{-1}] \\ \text{Lösung b: } \Lambda_{20{,}5^\circ} = 94{,}6\ [\text{cm}^{-1}\,\Omega^{-1}] \end{cases}$$

(η = Grammäquivalent im Kubikzentimeter Lösung).

Die Lösung a ist die Verdünnung der gealterten Urlösung. Lösung b ist aus der frischen Urlösung verdünnt. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsbestimmung betrug 2 Pro-

mille, der Effekt ist also reell. Der Wert für $NiCl_2$ ist ein Mittelwert aus drei Meßreihen, die alle drei die gleiche Differenz zeigten. Die Verdünnungen *a* wurden dazu stets neu hergestellt.

Diskussion des Beobachtungsmaterials und theoretische Deutung

Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials

26. In den Figg. 17—19 ist die Abhängigkeit des magnetischen Ionenmoments von der Konzentration für wäßrige $NiCl_2$-

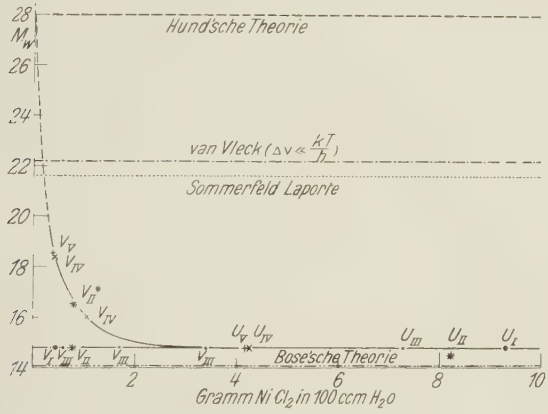

Fig. 17 Momente von Ni^{++} in Abhängigkeit von der Konzentration.

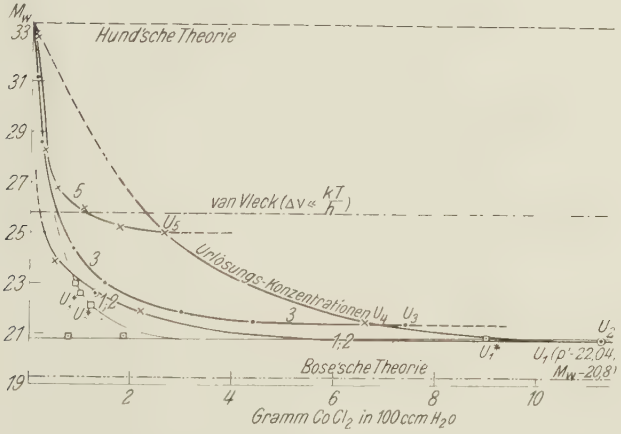

Fig. 18. Momente von Co^{++} (wäßr. Lös.) in Abh. von der Konz. Dicker Strich: $CoCl_2$ (a), dünner Strich: $CoCl_2$ (b) (*)

und $CoCl_2$-Lösungen und organische $CoCl_2$-Lösungen dargestellt. Man erkennt, daß nach größer werdenden Konzentrationen in jedem Fall ein Grenzmoment erreicht wird, außer bei $CoCl_2$ (blau) in Pyridin, wo man wegen der geringen Löslichkeit die Grenze nicht erreichen kann (Fig. 19). Auch sind die Grenzmomente vom Auflösungsverfahren des Salzes abhängig. Welches Moment unendlicher Verdünnung entspricht, läßt sich aus diesen Darstellungen nicht eindeutig entnehmen. Wählen wir statt der Konzentration als Abszisse die Verdünnung, so wird man einen endlichen Grenzwert als wahrscheinlicher betrachten als einen unendlichen (vgl. Fig. 20).

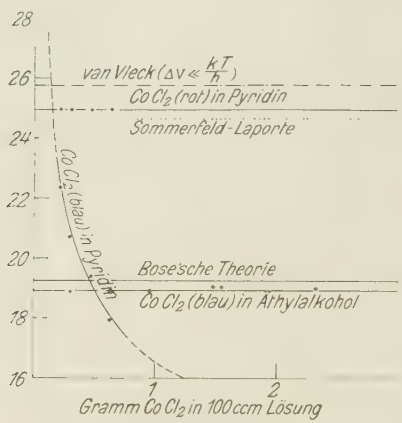

Fig. 19. Momente von Co^{++} (aus organischen Lösungen) in Abhängigkeit von der Konzentration

Beziehungen zu bestehenden Theorien

27. Besonderes Interesse hat nun die Frage, ob die konzentrationsunabhängigen Momente oder die sicher ermittelten Grenzwerte bei großen Konzentrationen durch die Theorien wiedergegeben werden, und ob etwa die Theorie auch Anhaltspunkte für die Lage der nur unsicher bestimmten Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung liefert.

Zur Orientierung über die quantentheoretische Bestimmung des magnetischen Ionenmoments verweise ich auf E. C. Stoner.[1]) Hund[2]) fand für $\Delta\nu \gg \frac{k \cdot T}{h}$ (Termaufspaltung groß gegen die Wärmeenergie; alle Elektronen sind im Grundzustand)

$$p = 4{,}97 \cdot g \cdot \sqrt{j \cdot (j+1)}.$$

Sommerfeld und Laporte[3]) fanden für den anderen Extremfall $\left(\Delta\nu \ll \frac{k \cdot T}{h}\right)$

$$p = 4{,}97 \sqrt{\frac{\Sigma (2j+1)\, g^2 (j+1)\, j}{\Sigma (2j+1)}}.$$

1) E. C. Stoner, Phil. Mag. **8**, VII. S. 250 ff. 1929.
2) E. F. Hund, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 855. 1925.
3) A. Sommerfeld u. O. Laporte, Ztschr. f. Phys. **40**. S. 333. 1927.

Zwischen diesen beiden Extremwerten müßten die experimentellen Werte liegen.

Laporte[1]) errechnete in der Eisenreihe kurz darauf mit der Sommerfeldschen relativistischen Dublettformel die wirklichen $\Delta\nu$. Die p-Werte waren den Hundschen außerordentlich benachbart.

van Vleck[2]) fand mit Hilfe der Quantenmechanik für $\Delta\nu \gg \frac{k \cdot T}{h}$ die Hundsche Formel; für $\Delta\nu \ll \frac{k\,T}{h}$:

$$p = 4{,}97 \cdot \sqrt{l(l+1) + 4\,s(s+1)}.$$

Der Wert von p unterscheidet sich auch hier nur wenig von dem Sommerfeld-Laporteschen.

Bose[3]) errechnete unter der Annahme, daß nur der Elektronenspin für das magnetische Moment bestimmend sei:

$$p = 4{,}97\sqrt{4\,s(s+1)}.$$

Die Werte der Boseschen Theorie kommen für die Elemente der Eisenreihe nach den bisherigen Befunden den experimentell bestimmten am nächsten.[4]) Die Hundsche Theorie findet bekanntlich eine glänzende Bestätigung bei den seltenen Erden. Die an und für sich sehr gewagte Annahme Boses, daß nur der Elektronenspin (nicht aber der Bahnimpuls) zur Bestimmung des magnetischen Moments maßgebend sei, findet eine einleuchtende Erklärung durch E. C. Stoner.[5]) Den Grund für das verschiedene magnetische Verhalten der seltenen Erden und der Eisenreihe glaubt Stoner in den Wechselwirkungen mit Nachbarionen oder -molekülen sehen zu müssen. Er glaubt, daß die in der äußeren unvollständig besetzten Schale sich befindenden magnetisierbaren Elektronen in den Elementen der Eisenreihe Wechselwirkungen mit Nachbarionen oder -molekülen ausgesetzt seien (analog zur Valenzbetätigung), dagegen die bei den seltenen Erden im Innern des Atoms liegenden magnetischen Elektronen nicht. Die Wechselwirkungen haben eine räumliche Festlegung der Elektronenbahnen zur Folge, die in keiner Richtung bevorzugt sein soll. Bei starker Wechselwirkung (die Wirkung des äußeren Magnetfeldes ist zu vernachlässigen) gilt die

---

1) O. Laporte, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 761. 1928.
2) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**. S. 587. 1928.
3) D. M. Bose, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 864. 1927.
4) Vgl. auch W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Proc. Amsterdam **33**. S. 1101. 1930.
5) E. C. Stoner, Phil. Mag. 8, VII. S. 250. 1929.

Bosesche Formel, bei schwacher Wechselwirkung, wenn die Wirkung des äußeren Feldes überwiegt, gilt die Hundsche oder die van Vlecksche Theorie.

Kürzlich hat J. H. van Vleck[1]) mit Methoden der Matrizenmechanik quantitativ ausgerechnet, daß durch interatomare Kräfte tatsächlich das Bahnmoment ausgelöscht werden kann.

Die Lage der theoretischen Werte ersieht man aus Fig. 21.

28. Den Übergang zu den chemischen Erklärungsversuchen bildet die Ansicht von Joos[2]), der die Diskrepanz zwischen Hundscher Theorie und dem Experiment in der ersten Übergangsreihe auf Komplexbildung zurückführt. Diese sei nicht mit der Quantentheorie zu fassen.

Hantzsch[3]) glaubt, genauere Angaben über die vorhandenen Komplexe machen zu können. Seiner Ansicht nach sind in den Salzlösungen zwei Typen von Solvatkomplexen miteinander im Gleichgewicht, deren verschieden starkes Auftreten auch die verschiedene Färbung des Co^{++} bedingen soll, ein Pseudosalz (eine homöopolare undissoziierbare Bindung) von der Form $(X\,Sol_2Cl_2)$ und X mit der Koordinationszahl 4 und ein echtes Komplexsalz mit der Koordinationszahl 6: $(X\,Sol_6)^{++}Cl_2^-$; in der Lösung besteht der Übergang:

$$(X\,Sol_6)^{++}\,Cl_2^- \rightleftharpoons (X\,Sol_2Cl_2).$$

Zwischen ihnen sind Zwischenstufen möglich (z. B. bei $CoCl_2$ in Pyridin $(CoCl_2Py_4)$).

Daneben besteht speziell für $CoCl_2$-Lösungen noch eine chemische Theorie von Groh[4]), die den Unterschied in der Färbung durch einen Komplex von der Form $(CoCl_4)^{--}$ erklärt. Dieser sei der Träger der blauen Farbe, während die rote Farbe dem freien Co^{++}-Ion zukomme. Es besteht hier der Übergang:

$$2\,Co^{++}Cl_2^- \rightleftharpoons Co^{++}(CoCl_4)^{--}.$$

Die Donnan- und Bassetschen[5]) Versuche, die zeigten, daß bei Anlegung eines elektrischen Stromes in einer blauen

1) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **37**. S. 467. 1931.

2) G. Joos, Ann. d. Phys. **81**. S. 1076. 1926; **85**. S. 641. 1928.

3) A. Hantzsch, Ztschr. f. anorg. Chemie **159**. S. 273. 1927. Derselbe und H. Carlssohn, a. a. O. **160**. S. 5. 1927. Derselbe, a. a. O. **166**. S. 237. 1927.

4) J. Groh u. R. Schmidt, Ztschr. f. anorg. Chemie **162**. S. 321. 1927. J. Groh, a. a. O. **146**. S. 305. 1925.

5) F. G. Donnan u. H. Basset, Journ. Chem. Soc. **81**. S. 939. 1902.

Kobaltsalzlösung blaue Ionen zur Anode und in einer roten Lösung die roten Ionen zur Kathode wandern[1]), stützen die Grohsche Theorie. Temperatur, Verschiedenheit des Lösungsmittels und in geringen Beträgen auch die Konzentration verschieben das Gleichgewicht.

29. Nach Fig. 20 scheint das Moment des Co^{++}-Ions, aus $CoCl_2$ in wäßrigen Lösungen errechnet, bei unendlicher Verdünnung dem Wert der Hundschen Theorie zuzustreben. Die Momente der stärksten Verdünnungen sind wegen des geringeren Effekts mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet. Messungen bei noch stärkeren Verdünnungen waren deshalb auch zwecklos.

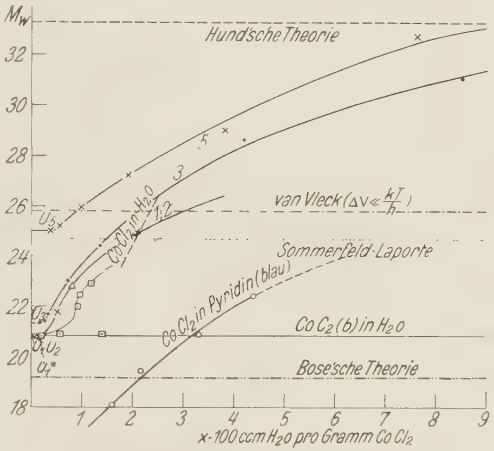

Fig. 20. Momente von Co^{++} in Abhängigkeit von der Verdünnung. $CoCl_2$ (b) dünner Strich (✳) 5, 3, 2, 1 entsprechend Fig. 18

Betrachten wir auf der anderen Seite den Grenzwert der Momente bei großen Konzentrationen, so liegt dieser bei $NiCl_2$ und $CoCl_2$ in wäßrigen Lösungen sehr wenig oberhalb des Wertes der Boseschen Theorie (Figg. 17 und 18). Nach der Stonerschen Deutung der Boseschen Theorie hätten wir also eine starke magnetische Wechselwirkung anzunehmen, die die Elektronenbahnen festlegt. Um weiterhin in anschaulicher Übereinstimmung mit meinem experimentellen Resultat zu bleiben, muß noch angenommen werden, daß die Stonersche Wechselwirkung in der Hauptsache zwischen den Kationen und den Anionen besteht, weniger mit den Lösungsmittelmolekülen, denn sonst könnte man die Abnahme der Wechselwirkung mit abnehmender Konzentration nicht erklären.

30. Es ist wohl zu unterscheiden zwischen festen, koordinativ gebundenen und lockeren, das Elektronengefüge des Zentralatoms nicht zerreißenden Komplexen. Wie auch

1) S. Freed u. C. Caspar, Journ. Chem. Soc. **52**, S. 2632. 1930 zeigten, daß anomale Ionenwanderung nicht notwendig mit Komplexbildung durch Nebenvalenzbindung verbunden zu sein braucht.

Klemm[1]), so wollen wir die ersteren mit *Durchdringungskomplexen* bezeichnen, die letzteren aber mit *Anlagerungskomplexen* (Klemm bezeichnet sie mit „echten Komplexen"; dieser Begriff scheint mir leicht zu Verwirrungen führen zu können). Die Stonersche Wechselwirkung der Ionen in konzentrierter Lösung kann höchstens mit der Bildung von Anlagerungskomplexen identisch sein, denn bei Bildung von Durchdringungskomplexen wird (entsprechend der Sidgwickschen Regel[2]) die Elektronenzahl geändert.

Nun wird allerdings der Momentwert der Boseschen Theorie für das Co^{++}-Ion von den experimentell bestimmten magnetischen Momenten der blauen Konfiguration teilweise unterschritten. Der blaue Teil von $CoCl_2$ in Äthylalkohol hat ein konzentrationsunabhängiges Moment von 19,0 W. M. gegen 19,3 W. M. (Bose vgl. Fig. 19). Viel deutlicher ist die Unterschreitung für die blaue Lösung von $CoCl_2$ in Pyridin. Es liegt nahe, sich die Wechselwirkung hier noch weiter fortgeschritten zu denken als bei dem Co^{++}-Ion in wäßrigen Lösungen und einen Übergang zum Durchdringungskomplex anzunehmen. Da der Dissoziationsgrad in Pyridinlösungen sehr gering ist, müßten undissoziierbare Pseudokomplexe entstehen. In welchem Mengenverhältnis dabei schon Durchdringungskomplexe entstanden sind, kann nicht entschieden werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Moments in Pyridin würde darauf hindeuten, daß auch diese Durchdringungskomplexe mit Anionen und nicht mit Lösungsmittelmolekülen gebildet werden.

31. Wie erklärt sich nun die Konzentrationsunabhängigkeit des magnetischen Moments? In einer konzentrierten Urlösung kann man sich während und kurz nach der Auflösung folgenden Vorgang denken: Die Ionen sind zuerst alle frei (die Momente entsprechen den Hundschen Werten) und werden allmählich durch Richtkräfte der Ionen festgelegt. (Die Momente nähern sich dem Boseschen Wert.) Ist diese zeitlich sich mehrende Richtkraft noch nicht stark genug, so löst sich bei Verdünnung durch die thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle der sich bildende Komplex, im anderen Fall ist er auch nach der Verdünnung stabil.

1) W. Klemm, Ztschr. f. angew. Chem. **44**. S. 250. 1931; W. Klemm und Mitarb., Ztschr. f. anorg. Chem. **201**. S. 1 ff. 1931.

2) N. V. Sidgwick, Leipz. Vortr. 1928 (Quantentheorie und Chemie) S. 128.

32. Es folgt weiterhin aus meinem Beobachtungsmaterial, daß der Magnetismus viel weitergehende Schlüsse als die subjektiv bestimmte Farbe von Kobaltsalzlösungen gestattet. Z. B. wird die Konzentrationsabhängigkeit oder -unabhängigkeit von $CoCl_2$-Lösungen durch die Farbe nicht angezeigt. Man findet beides bei der roten, wie bei der blauen Konfiguration. Daher wird keine Theorie, die ein Gleichgewicht nur zwischen der roten und der blauen Konfiguration annimmt, die magnetischen Befunde erklären. Zwar sind die Momente des roten $CoCl_2$ im allgemeinen größer, als die des blauen. Aber *ein einfacher Zusammenhang zwischen Farbe und Magnetismus besteht nicht.*

33. Fig. 21 gibt noch einmal zusammenfassend das gesamte sich auf das Moment beziehende magnetische Material.

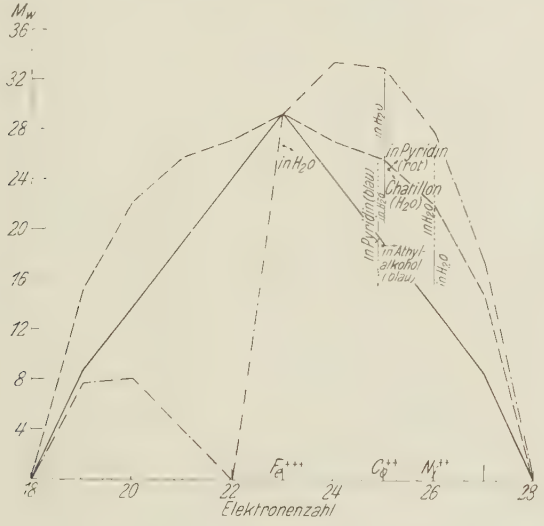

Fig. 21. Ionenmomente in der Eisenreihe.
– · – · – Hund $(4{,}97 \cdot g \sqrt{j(j+1)})$
– – – – van Vleck $(4{,}97\, g \cdot \sqrt{4(s+1)s + l(l+1)})$
——— Bose $(4{,}97 \sqrt{4s(s+1)})$

Im allgemeinen fallen die Momentwerte gut zwischen Bosesche und Hundsche Theorie. Die punktierten Verlängerungen sind nicht durch Experimente belegt. Sie werden aber durch die Momentkonzentrationskurven nahegelegt. Außer einem Teil der blauen Kobaltlösungen fällt auch das konzentrations-

unabhängige Moment des Fe^{+++} aus dem theoretisch begründeten Bereich heraus. Bei dem dreifach ionisierten Eisen und dem zweifach ionisierten Mangan schneiden sich Hundsche und Bosesche Kurve. Die Bosewechselwirkung dürfte hier das Moment nicht ändern. Deshalb schien mir die Untersuchung von Ferrichloridlösungen von besonderem Interesse. Das Moment war zwischen $p' = 6{,}60 - 0{,}348$ zwar konstant. Der errechnete Momentwert jedoch liegt bedeutend tiefer als der gemeinschaftliche Hund-Bosesche Wert (vgl. Fig. 21). Möglicherweise spricht auch das für eine Überschreitung der Bosewechselwirkung zum Durchdringungskomplex hin.

Kritik der Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments von Co^{++} und Fe^{+++} durch ältere Autoren

34. Meine Beobachtungen zeigen, daß statt des Curiegesetzes $\chi \cdot T = C$ für die untersuchten Lösungen das Weisssche Gesetz: $\chi(T - \Theta) = C$ gilt, wenn man die Mischfarbengebiete der organischen Lösungen des $CoCl_2$ ausschließt. Die Momentwerte älterer Autoren, die aus Messungen bei Zimmertemperatur unter Voraussetzung des Curiegesetzes für die gleichen Lösungen errechnet wurden, und die Darstellung ihrer Konzentrationsabhängigkeit (Co^{++} und Fe^{+++}) müssen daher auch notwendig unkorrekt sein. Der Konzentrationsverlauf ist ein ganz anderer. Ja bei den Ferrichloridlösungen im Konzentrationsbereich von $p' = 6{,}60 - 0{,}348$ ist von Cabrera und Mitarbeitern[1]) eine Momentabhängigkeit gefunden, wo das Moment konzentrationsunabhängig ist.

Die Cabreraschen Kurven für die Abhängigkeit des Moments von der Konzentration[2]) konnten ihrer Form nach reproduziert werden, indem ich für meine Meßpunkte bei Zimmertemperatur eine Gültigkeit des Curieschen Gesetzes annahm (vgl. Figg. 22 und 23). Die Übereinstimmung kann wegen der großen Variabilität jedoch nur qualitativ sein. Darüber hinaus müssen bei $FeCl_3$ zum Vergleich die Cabreraschen Kurven bei HCl-Zusatz herangezogen werden.[3])

Erwähnt sei noch, daß auch bei anderen früher untersuchten Salzen, die von mir nicht gemessen sind, die Voraus-

1) B. Cabrera und E. Moles, An. Fis. Qim. **10**. S. 316. 1912; **11**. S. 398. 1913; Arch. Gen. **35**. S. 425; **36**. S. 502. 1913; Trab. Lab. Madrid 1.

2) B. Cabrera, Jimeno und M. Marquina, An. Fis. Quim. **14**. S. 357. 1916; A. Trümpler, Diss. Zürich 1913; A. Quartaroli, Gaz. Chim. Ital. **46**. S. 271. 1916.

3) B. Cabrera, Journ. Chim. Phys. Genf **16**. S. 468. 1918.

setzung des Curieschen Gesetzes wahrscheinlich unzulässig war und damit auch die darauf gegründeten Schlüsse hinfällig sind. Bei der Untersuchung von Salzlösungen muß unter allen

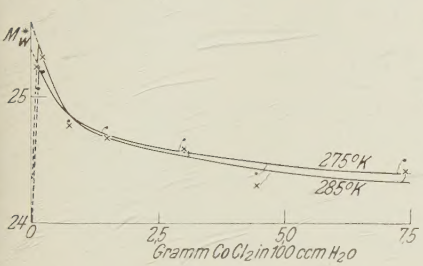

Fig. 22.
$CoCl_2$ (a) in H_2O (Meßreihe 3).
Falsche Darstellung (Curiegesetz)

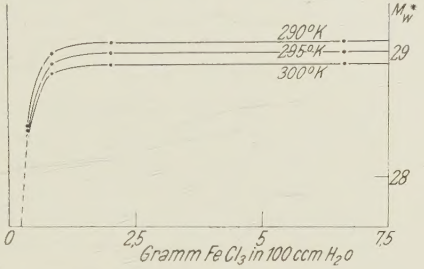

Fig. 23.
$FeCl_3$ in H_2O + Spuren HCl.
Falsche Darstellung (Curiegesetz)

Umständen die Änderung von χ mit der Temperatur gemessen werden.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Suszeptibilitäten von wäßrigen $NiCl_2$-, $CoCl_2$- und $FeCl_3$-Lösungen, sowie von $CoCl_2$-Lösungen in Pyridin und Äthylalkohol in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration untersucht und der Temperaturverlauf der Suszeptibilität der Lösungsmittel Wasser, Äthylalkohol, Aceton und Pyridin bestimmt.

2. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität des Wassers stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit (2 Promille) mit anderen überein. Für Aceton und Äthylalkohol scheint die Abhängigkeit von Suszeptibilität und Temperatur geradlinig zu sein. Temperaturkoeffizient: $\alpha_{\text{Aceton}} = -3{,}3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Alkohol}} = -2{,}2 \cdot 10^{-4}$. Die Suszeptibilität von Pyridin scheint temperaturunabhängig zu sein: $\chi = -0{,}609 \cdot 10^{-6}$.

3. In normalen Fällen scheint der Temperaturverlauf der spez. Suszeptibilität durch das Weisssche Gesetz $(\chi(T - \Theta) = C)$ gegeben. Die älteren Errechnungen der Momente aus den Messungen der Suszeptibilität bei einer festen Temperatur unter der Hypothese des Curieschen Gesetzes $(\chi \cdot T = C)$ sind nicht zulässig.

4. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Paramagnetismus und Farbe besteht bei den untersuchten Lösungen nicht. Es wurden Änderungen des magn. Moments festgestellt, ohne daß sich die subjektiv beurteilte Farbe änderte.

5. Die Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Konzentration scheint in einer mit wachsender Verdünnung allmählich abnehmenden Wechselwirkung mit benachbarten Anionen begründet zu sein, wodurch die *l*-Momente im Sinne von Stoner ausgelöscht werden. Die blaue Konfiguration des Co^{++}-Ions überschreitet die Stonersche Wechselwirkung zu den koordinativ gebundenen Komplexen hin.

6. Für die Änderungen des magnetischen Moments mit der Konzentration ist die Konzentration der Urlösung einer Lösungsreihe maßgebend. Von den verwickelteren Verhältnissen bei $CoCl_2$ (a) abgesehen gilt folgender Satz: Bei hinreichend starkem Urlösungsgehalt ist das Moment konzentrationsunabhängig, bei schwachem Urlösungsgehalt abhängig.

Der Helmholtzgesellschaft danke ich für den zur Verfügung gestellten Elektromagneten nach P. Weiss, der Firma Leitz, Wetzlar, für Mikroskop und Mikrometerschraube.

Hrn. Prof. Grüneisen bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung bei der Herstellung zu großem Dank verpflichtet, ebenso Hrn. Dr. Vogt, der vorliegende Arbeit außerordentlich gefördert hat.

Marburg (Lahn), Physikalisches Institut.

(Eingegangen 24. Dezember 1931)

Nachtrag: Über den Einfluß der Auflösungsbedingungen auf die Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments wurde am 5. 12. 1931 in der Sitzung des Gauvereins Hessen der D. Phys. Ges. in Gießen vorgetragen. Am 7. 12. 1931 wurde der Pariser Akademie durch Hrn. P. Weiß eine Note des Hrn. Lallemand mitgeteilt, in der der gleiche Gegenstand behandelt ist (Compt. rend. **193**. S. 1323. 1931).

Lebenslauf

Ich, Hermann Fahlenbrach, bin am 30. Mai 1907 als Sohn des Kleinfabrikanten Theophil Fahlenbrach zu Wuppertal-Elberfeld geboren. In Radevormwald (Rhld.) besuchte ich die Volksschule und von meinem 10. Lebensjahr an die dortige Rektoratschule, in Remscheid-Lennep die Untersekunda der Realschule und die 3 Oberklassen des Röntgen-Realgymnasiums. Dort erwarb ich Ostern 1926 das Reifezeugnis. Ich bin evangelisch und preußischer Staatsbürger.

Sommersemester 1926 wurde ich in der philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn eingeschrieben und studierte dort Physik, Mathematik, Geographie und Chemie. Wintersemester 1928/29 studierte ich in Göttingen, kam aber im Sommer 1929 wieder nach Marburg zurück. Seit dieser Zeit bin ich im Physikalischen Institut der Universität tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

v. Auwers, Berek, Courant, Dörries, Fränkel, J. Franck, Frank, Grüneisen, Hasse, Hensel, Herglotz, Hilbert, Jaeck, Jaensch, Kienle, Krafft, Mager, Meinardus, Mortensen, Neumann, Nordheim, Schaefer, Schmalenbach, Schuler, Schultze (Jena), F. A. Schulze, Schwantke, Senftleben, Sponer, Thiel, Tomaschek, Weniger.

Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet.

Der Tag des Rigorosums war der 4. November 1931. Seit dieser Zeit bin ich wieder im Physikalischen Institut der Universität Marburg tätig.